

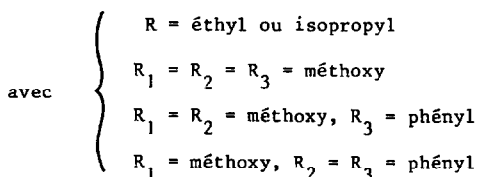
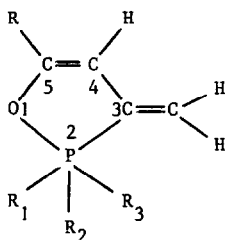
REACTIVITE DES DERIVES TRIVALENTS DU PHOSPHORE VIS A VIS DES CETONES α ALLENIQUES

Gérard BUONO et Gilbert PEIFFER.

I.U.T. de Marseille, Traverse Susini - 13 MARSEILLE (13°)

(Received in France 3 December 1971; received in UK for publication 9 December 1971)

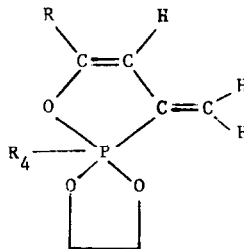
Les cétones α alléniques $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - CH = C = CH_2$ réagissent quantitativement sur les phosphites trialcoyliques, le phényl-diméthyl phosphonite $\phi P(OCH_3)_2$, le diphenyl méthyl phosphinite $\begin{matrix} \phi \\ \diagdown \\ P - OCH_3 \\ \diagup \\ \phi \end{matrix}$ et conduisent à des nouveaux oxaphospholes - 1,2 ène -4 comportant une double liaison exocyclique en position 3



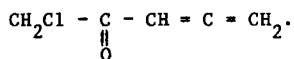
Il est à noter que des composés comportant le cycle oxaphosphole-1,2 ène -4 avaient déjà été obtenus par action de dérivés trivalents du phosphore sur des cétones α éthyléniques (1 à 5).

La condensation de ces mêmes cétones sur le méthoxy -2 dioxaphospholane -1,3,2 et le chloro -2 dioxaphospholane -1,3,2 conduit à des produits d'addition dérivés du méthylène -3 spiro oxaphosphole -1,2 ène -4 :

avec $R_4 = OCH_3$ ou Cl



Le (chloro méthyl) -5 méthylène -3 triméthoxy -2,2,2 oxaphosphole -1,2 ène -4 se forme par action du triméthylphosphite sur la cétone α allénique α chlorée :



La réaction n'évolue ni selon une réaction de PERKOW (6) pour former un phosphate vinyl allénique, ni selon un réarrangement d'ARBUZOV (7) conduisant à un β cétophosphonate allénique (schéma I).

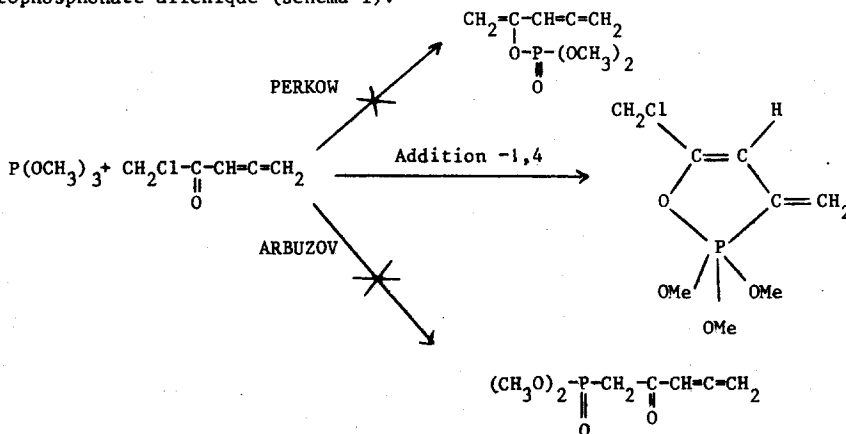
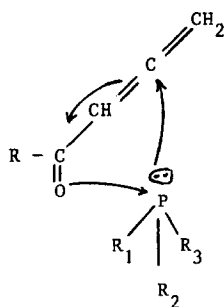


Schéma I.

D'une façon générale si l'on tient compte des résultats déjà acquis dans ce domaine (8,9), on peut admettre que la condensation se fait selon une addition -1,4 :

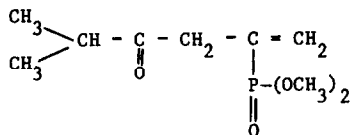


Nous avons abordé l'étude de la réactivité de ces oxaphospholènes ; ainsi, l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'isopropyl -5 méthylène -3 triméthoxy -2,2,2 oxaphosphole -1,2 ène -4 conduit à un mélange de β cétophosphonates éthyléniques conjugué

Préparation des γ cétophosphonates éthyléniques.

On fait barboter l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution benzénique de méthylène -3 oxaphosphole -1,2 ène -4. La réaction est très exothermique.

On obtient :



E : 103°C/0,5 ; $\delta^{31}\text{P}$ (par rapport à PO_4H_3 à 85%) : $-27,5 \cdot 10^6$

REFERENCES

- (1) F. RAMIREZ, O.P. MADAN et S.R. HELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 731.
- (2) F. RAMIREZ, Trans. N.Y. Acad. Soc., 1968, 30, 410.
- (3) D. GORENSTEIN et F.H. WESTHEIMER, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 634.
- (4) F. RAMIREZ, J.F. PILOT, O.P. MADAN et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3299.
- (5) F. RAMIREZ, J.F. PILOT et C.P. SMITH, Tetrahedron, 1968, 24, 3735.
- (6) W. PERKOW, K. ULLERICH et F. MEYER, Naturwiss. 1952, 39, 353.
- (7) A.E. ARBUZOV, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1906, 38, 161.
- (8) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et G. BUONO, Bull. Soc. Chim., 1969 p. 946.
- (9) G. BUONO, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 937.
- (10) M. BERTRAND, Thèses, Marseille, 1959.
- (11) R. COUFFIGNAL et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim., 1969 p. 898.